

訂正版

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/051380 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/40, H01L 21/027
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015427
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 2 日 (02.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-350465 2002 年 12 月 2 日 (02.12.2002) JP  
特願2003-151574 2003 年 5 月 28 日 (28.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京  
応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO.,  
LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区

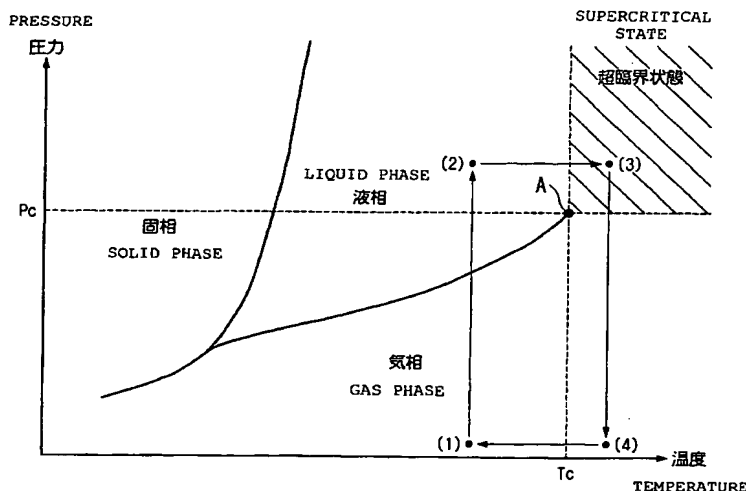
中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP). 株式会社日立サイ  
エンスシステムズ (HITACHI SCIENCE SYSTEMS,  
LTD.) [JP/JP]; 〒312-0033 茨城県 ひたちなか市 市毛  
1 0 4 0 番地 Ibaraki (JP). 株式会社日立ハイテクノ  
ロジーズ (HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES COR-  
PORATION) [JP/JP]; 〒105-8717 東京都 港区 西新橋  
一丁目 2 4 番 1 4 号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保田 尚孝  
(KUBOTA, Naotaka) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎  
市 中原区 中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会  
社内 Kanagawa (JP). 石川 清 (ISHIKAWA, Kiyoshi) [JP/JP];  
〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区 中丸子 1 5 0 番  
地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 充  
(SATO, Mitsuru) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN AND RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: レジストパターン形成方法およびレジストパターン



(57) Abstract: A method for forming a resist pattern, which comprises a step of applying a positive resist composition comprising a resin component (A) containing an alkali-soluble unit in an amount less than 20 mol % and having an acid-dissociative group inhibiting the dissolution thereof in an alkali and thus exhibiting the enhancement in the solubility in an alkaline solution by the action of an acid, a component (B) generating an acid by the exposure to a light, and an organic solvent (C) capable of dissolving (A) and (B) components on a substrate, steps of pre-baking, selective exposure, heating after exposure, and an alkali development, a replacement step of at least once replacing a liquid present on the substrate at least once with a liquid for replacement and replacing the liquid for replacement with a liquid for the critical drying, and then a drying step of drying the liquid for the critical drying through a critical state. The method can be employed, in a process of forming a resist pattern, for preventing a fine resist pattern from falling down in a drying step after developing.

[続葉有]

WO 2004/051380 A1



中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 松宮 祐 (MATSUMIYA, Tasuku) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 藤井 和博 (FUJII, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒312-0033 茨城県 ひたちなか市 市毛 1040 番地 株式会社日立サイエンスシステムズ内 Ibaraki (JP). 佐藤 賢一 (SATO, Kenichi) [JP/JP]; 〒105-8717 東京都 港区 西新橋一丁目 24 番 14 号 株式会社日立ハイテクノロジーズ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒104-8453 東京都 中央区 八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(48) この訂正版の公開日: 2004 年 11 月 25 日

(15) 訂正情報:

PCT ガゼット セクション II の No.48/2004 (2004 年 11 月 25 日) を参照

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

レジストパターンを形成する際に、現像処理後の乾燥工程において、微細なレジストパターンが倒れるのを防止できるレジストパターンの形成方法が提供される。この方法は、アルカリ可溶性単位の含有量が 20 モル%未満であり、かつ酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) と、(A) と (B) 成分を溶解する有機溶剤 (C) とを含むポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークした後、選択的に露光し、露光後加熱を行い、アルカリ現像した後、上記基板上に存在する液体を置換液で置換する操作を少なくとも 1 回行う置換工程を行い、次いでこの置換液を、臨界乾燥用液体で置換した後、該臨界乾燥用液体を、臨界状態を経て乾燥させる乾燥工程を行うことを含む。

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



537162

(43) 国際公開日  
2004年6月17日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/051380 A1

(51) 国際特許分類: G03F 7/40, H01L 21/027  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015427  
(22) 国際出願日: 2003年12月2日 (02.12.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-350465 2002年12月2日 (02.12.2002) JP  
特願2003-151574 2003年5月28日 (28.05.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京  
応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO.,  
LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区

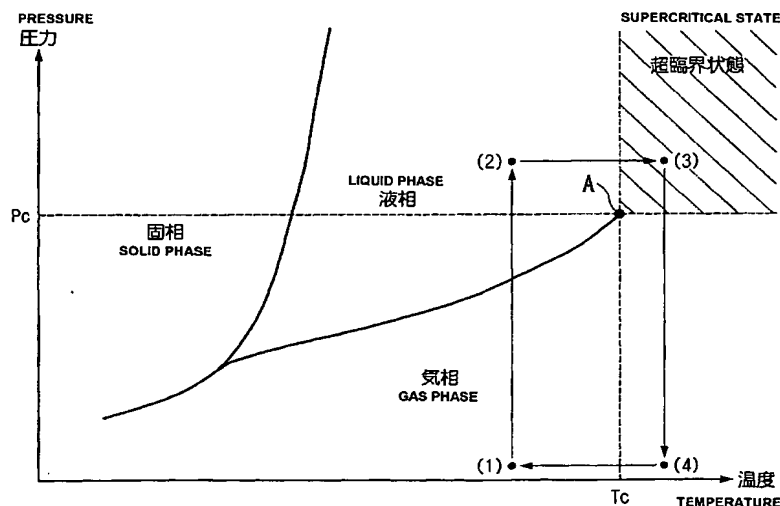
中丸子150番地 Kanagawa (JP). 株式会社日立サイ  
エンスシステムズ (HITACHI SCIENCE SYSTEMS,  
LTD.) [JP/JP]; 〒312-0033 茨城県 ひたちなか市 市毛  
1040番地 Ibaraki (JP). 株式会社日立ハイテクノ  
ロジーズ (HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES COR-  
PORATION) [JP/JP]; 〒105-8717 東京都 港区 西新橋  
一丁目24番14号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保田 尚孝  
(KUBOTA, Naotaka) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎  
市 中原区 中丸子150番地 東京応化工業株式会  
社内 Kanagawa (JP). 石川 清 (ISHIKAWA, Kiyoshi) [JP/JP];  
〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区 中丸子150番  
地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 充  
(SATO, Mitsuru) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN AND RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: レジストパターン形成方法およびレジストパターン



(57) Abstract: A method for forming a resist pattern, which comprises a step of applying a positive resist composition comprising a resin component (A) containing an alkali-soluble unit in an amount less than 20 mol % and having an acid-dissociative group inhibiting the dissolution thereof in an alkali and thus exhibiting the enhancement in the solubility in an alkaline solution by the action of an acid, a component (B) generating an acid by the exposure to a light, and an organic solvent (C) capable of dissolving (A) and (B) components on a substrate, steps of pre-baking, selective exposure, heating after exposure, and an alkali development, a replacement step of at least once replacing a liquid present on the substrate at least once with a liquid for replacement and replacing the liquid for replacement with a liquid for the critical drying, and then a drying step of drying the liquid for the critical drying through a critical state. The method can be employed, in a process of forming a resist pattern, for preventing a fine resist pattern from falling down in a drying step after developing.

(57) 要約: レジストパターンを形成する際に、現像処理後の乾燥工程において、微細なレジストパターンが倒れるのを防止できるレジストパターンの形成方法が提供される。この方法は、アルカリ可溶性単位の含有量が20モル%未満であり、かつ酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用により

[続葉有]

WO 2004/051380 A1



中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 松宮 祐 (MATSUMIYA, Tasuku) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 藤井 和博 (FIJII, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒312-0033 茨城県 ひたちなか市 市毛 1040 番地 株式会社日立サイエンスシステムズ内 Ibaraki (JP). 佐藤 賢一 (SATO, Kenichi) [JP/JP]; 〒105-8717 東京都 港区 西新橋一丁目 24 番 14 号 株式会社日立ハイテクノロジーズ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒104-8453 東京都 中央区 八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,

NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

アルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、(A)と(B)成分を溶解する有機溶剤(C)とを含むポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレバークした後、選択的に露光し、露光後加熱を行い、アルカリ現像した後、上記基板上に存在する液体を置換液で置換する操作を少なくとも1回行う置換工程を行い、次いでこの置換液を、臨界乾燥用液体で置換した後、該臨界乾燥用液体を、臨界状態を経て乾燥させる乾燥工程を行うことを含む。

## 明細書

## レジストパターン形成方法およびレジストパターン

## 技術分野

本発明は臨界乾燥工程を含むレジストパターンの形成方法および該方法によって得られるレジストパターンに関する。

## 背景技術

(特許文献 1)

特開平 1-220828 号公報、第 4 頁右上欄

(特許文献 2)

特開平 9-82629 号公報、[0024]、[0026]

上記特許文献 1 には、露光後処理後の基板を超臨界流体中に浸漬することにより現像作用、レジストの除去作用、および異物の洗浄作用が得られることが記載されている。

上記特許文献 2 には、現像処理後の現像液、または現像およびリンス処理後のリンス液をフッ素系不活性液体と置換した後、窒素ブローにて表面を乾燥させる方法が記載されている。

以下、本発明の背景技術を説明する。

半導体デバイス等の各種デバイスにおける微細構造の製造には、リソグラフィー法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィー工程におけるレジストパターンの微細化も要求されている。

現在では、リソグラフィー法により、例えば線幅が  $0.20\mu\text{m}$  以下の微細なパターンを形成する場合があります、また膜厚が厚くて線幅が細い、いわゆるアスペクト比（レジスト高さ／レジストパターン幅）が極めて高い微細パターンが要求される場合もある。

しかしながら、このように微細なレジストパターンや、アスペクト比が極めて高いレジストパターンは、現像処理後の工程で倒れてしまうという問題があった。

このようなパターン倒れの問題に対して、下記特許文献 3 には、リンス後の乾

乾燥時に、レジストパターンの中に溜まっているリンス液の液面が、レジストパターンの表面よりも低くなると、リンス液の表面張力によってレジストパターンに引力が作用してパターン倒れが発生するという知見に基づいて、臨界乾燥法を用いる方法が記載されている。

すなわち、基板上にポリメチルメタクリレート（PMMA）からなるレジスト膜を形成した後、X線を用いて所望のパターンに露光し、メチルイソブチルケトン（MIBK）とイソプロピルアルコール（IPA）の混合液からなる有機溶媒系の現像液で現像し、基板全体をIPAにつけてリンスした後、基板上に残っているIPAを液体のCO<sub>2</sub>で置換し、この液体CO<sub>2</sub>を、臨界状態を経てガス状にすることによって、リンス液の乾燥時にレジストパターンに表面張力が作用しないようにする方法が記載されている。

（特許文献3）

特開平5-315241号公報、[0022]～[0031]

ところで、近年では新規なレジスト材料の開発が進み、現像液にアルカリ水溶液を用い、リンス液には純水を用いる場合が多くなっている。

しかしながら、純水でリンスした後の乾燥工程に、上記特許文献3に記載されている方法を適用しても、基板上のレジストパターン間に溜まっている水が除去されずに残留してしまうため、乾燥時にレジストパターンに表面張力が作用してパターン倒れが生じる、という問題があった。

また、水リンスを省略した場合でも、現像液として用いたアルカリ性水溶液中の水が同じ作用を示すので、同様の問題が生じる。

### 発明の開示

よって本発明の課題は、純水でリンスした後の乾燥工程、または水リンスを省略した場合には、基板上に残ったアルカリ現像液を乾燥させる工程において、レジストパターンの倒れが生じるのを防止できるようにしたレジストパターンの形成方法および該方法で得られるレジストパターンを提供することにある。

前記課題を解決するために本発明のレジストパターンの形成方法は、アルカリ可溶性単位の含有量が20モル%未満であり、かつ酸解離性溶解抑制基を有し、

酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、（A）と（B）成分を溶解する有機溶剤（C）とを含むポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークした後、選択的に露光し、露光後加熱を行い、アルカリ現像した後、前記基板上に存在する液体を置換液で置換する操作を少なくとも1回行う置換工程を行い、次いで前記置換液を、臨界乾燥用液体で置換した後、該臨界乾燥用液体を臨界状態を経て乾燥させる乾燥工程を行うことを特徴とする。

なお、「露光」には電子線の照射も含まれる。

また、本発明は、本発明のレジストパターン形成方法により得られるレジストパターンを提供する。

本発明のレジストパターンは、好ましくは、線幅が20～130nm、アスペクト比が2.0～10.0、かつピッチが40～300nmのレジストパターンである。

本発明方法によれば、現像処理後の乾燥工程において、微細なレジストパターンの倒れが生じるのを防止して、良好な形状のレジストパターンを歩留まり良く形成することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る、臨界乾燥用液体の臨界状態を経てレジストパターンを乾燥させる乾燥工程を説明するための図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

##### [ポジ型レジスト組成物]

本発明に係るポジ型レジスト組成物は、リソグラフィー工程において、アルカリ現像した後、水リンスして、または水リンスを省略して、その後に基板上に存在する液体を置換液で置換する置換工程を行い、次いで前記置換液を、臨界乾燥用液体で置換した後、該臨界乾燥用液体を臨界状態を経て乾燥させる乾燥工程を行うレジストパターン形成方法に用いられるポジ型レジスト組成物である。

本発明に係るポジ型レジスト組成物は、アルカリ可溶性単位の含有量が20モル%未満であり、かつ酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、(A)成分と(B)成分を溶解する有機溶剤(C)とを含有する。

かかるポジ型レジスト組成物にあつては、前記(B)成分から発生した酸が作用すると、(A)成分に含まれている酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって(A)成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

そのため、レジストパターンの形成において、基板上に塗布されたポジ型レジスト組成物に対して、マスクパターンを介して選択的に露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

本発明に係るポジ型レジスト組成物としては、例えば、ArFエキシマレーザーを用いて露光する方法に好適なレジスト材料として提案されているArF用ポジ型レジスト組成物や、KrFエキシマレーザーを用いて露光する方法に好適なレジスト材料として提案されているKrF用ポジ型レジスト組成物であつて、前記アルカリ可溶性単位の含有量が上記の範囲内であるものを好適に用いることができる。

KrF用ポジ型レジスト組成物の樹脂成分(A)は、一般に、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位と、水酸基が酸解離性の溶解抑制基で置換されたヒドロキシスチレンから誘導される構成単位および／または酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位からなっており、またArF用ポジ型レジスト組成物の樹脂成分(A)は、一般に、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂からなっている。

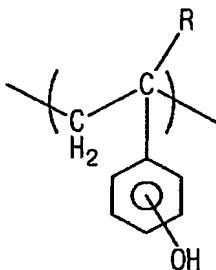
本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方あるいは両方を示す。「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を示す。

本発明におけるアルカリ可溶性単位は、具体的にはフェノール性水酸基やカルボキシル基を有する構成単位であり、例えば、下記[化1]に示したヒドロキシスチレンから誘導される単位、下記[化2]に示したアクリル酸から誘導される



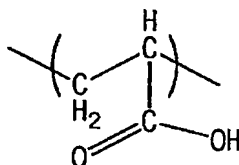
単位、および下記〔化3〕に示したメタクリル酸から誘導される単位である。なお、アルコール性水酸基は本発明におけるアルカリ可溶性単位を構成するものではない。

〔化1〕

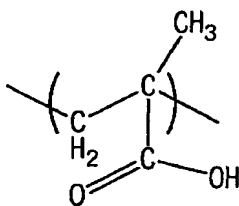


(式中、Rは水素原子またはメチル基である。)

〔化2〕



〔化3〕



本発明において、前記(A)成分におけるアルカリ可溶性単位の含有量が20モル%を超えると、置換工程において、レジストパターンに表面の荒れ、膜減り、基板からの剥離等の欠陥が生じ易くなる。これらの欠陥は、現像処理後のレジストパターンが、置換工程において置換液によって侵食されるためと考えられる。

前記(A)成分におけるアルカリ可溶性単位の含有量は、好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下であり、ゼロが最も好ましい。

〔樹脂成分(A)〕

本発明に係るポジ型レジスト組成物において、(A)成分は、複数の異なる機能を有するモノマー単位、例えば以下の構成単位の組み合わせとすることができる。

酸解離性溶解抑制基を含む構成単位（以下、第1の構成単位又は(a 1)という場合がある。） 、

ラクトン単位を含む構成単位（以下、第2の構成単位又は(a 2)という場合がある。） 、

アルコール性水酸基含有多環式基を含む構成単位（以下、第3の構成単位又は(a 3)という場合がある。） 、

前記第1の構成単位の前記酸解離性溶解抑制基、前記第2の構成単位のラクトン単位、および前記第3の構成単位のアアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる多環式基を含む構成単位（以下、第4の構成単位又は(a 4)という場合がある。）

本明細書において「ラクトン単位」とは、単環式又は多環式のラクトンから1個の水素原子を除いた基を示す。

(a 1)は必須であり、(a 2)～(a 4)は、要求される特性等によって適宜組み合わせ可能である。

(a 1)と、(a 2)または(a 3)のいずれか一方とを組み合わせてもよく、(a 1)と(a 2)と(a 3)を全て含むものが、置換液に対する耐溶解性が大きく、また耐エッチング性、解像性、レジスト膜と基板との密着性などから、好ましく、さらにはこれら3種の構成単位が(A)成分の80モル%以上、より好ましくは90モル%以上を占めていることが好ましい。

さらに、(A)成分に(a 4)を含有させることにより、特に孤立パターンからセミデンスパターン（ライン幅1に対してスペース幅が1.2～2のラインアンドスペースパターン）の解像性に優れ、好ましい。

なお、(a 1)～(a 4)それぞれについて、複数種を併用してもよい。

#### [第1の構成単位(a 1)]

(A)成分の第1の構成単位(a 1)は、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)

アクリル酸エステルから誘導される構成単位であってもよく、水酸基が酸解離性溶解抑制基で置換されたヒドロキシスチレンから誘導される構成単位であってもよい。

(a 1) における酸解離性溶解抑制基は、露光前は (A) 成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は前記 (B) 成分から発生した酸の作用により解離し、この (A) 成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば特に限定せずに用いることができる。一般的には、(メタ) アクリル酸のカルボキシル基またはヒドロキシスチレンの水酸基と、環状又は鎖状の第 3 級アルキルエステルを形成する基、第 3 級アルコキシカルボニル基、又は鎖状アルコキシアルキル基などが広く知られている。

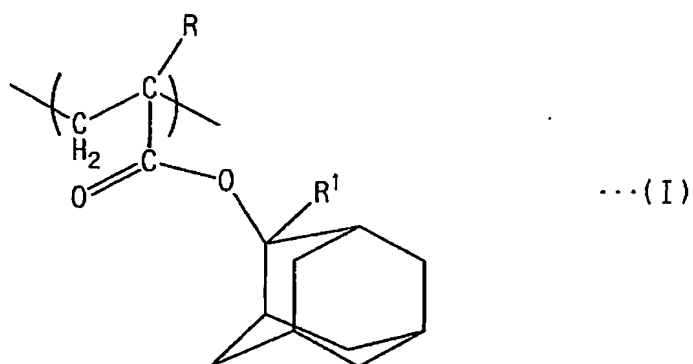
(a 1) として、例えば、多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位を好適に用いることができる。

前記多環式基としては、ビスクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから 1 個の水素元素を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基などが挙げられる。この様な多環式基は、A r F レジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上入手が容易であるから好ましい。

または、(a 1) として、例えば、水酸基が酸解離性溶解抑制基で置換されたヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を好適に用いることができる。

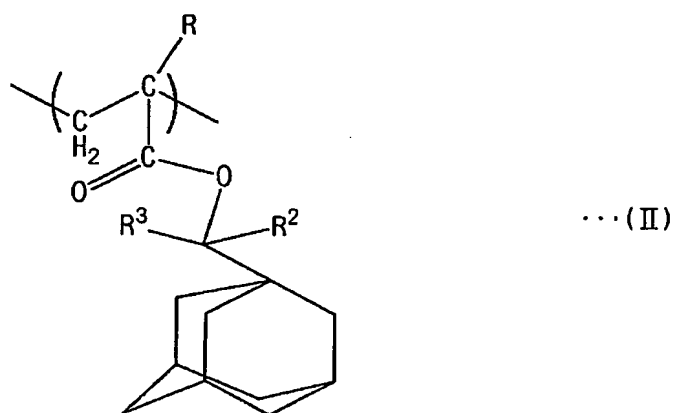
第 1 の構成単位 (a 1) として好適なモノマー単位を下記 [化 4] ~ [化 17] に示す。

[化 4]



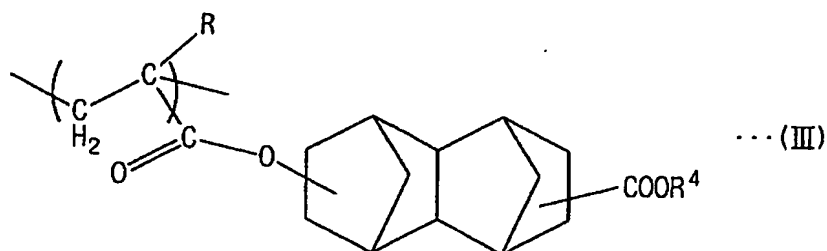
(式中、Rは水素原子又はメチル基、R<sup>1</sup>は低級アルキル基である。)

[化5]



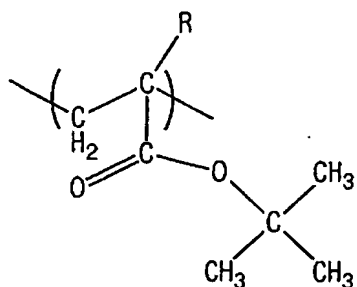
(式中、Rは水素原子又はメチル基、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して低級アルキル基である。)

[化6]



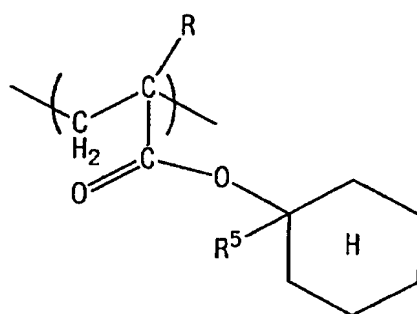
(式中、Rは水素原子又はメチル基、R<sup>4</sup>は第3級アルキル基である。)

[化7]



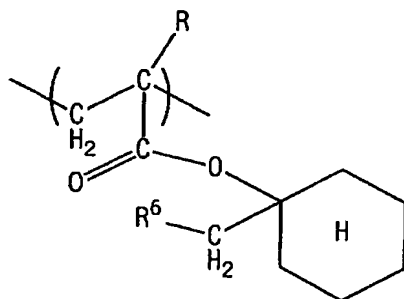
(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

[化8]



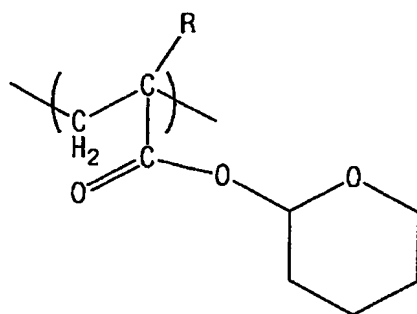
(式中、Rは水素原子又はメチル基、R<sup>5</sup>はメチル基である。)

[化9]



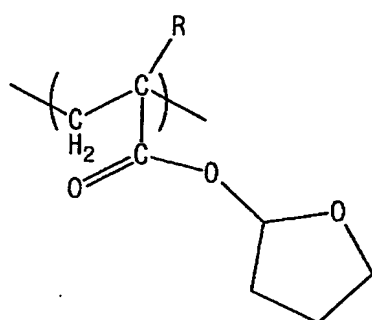
(式中、Rは水素原子又はメチル基、R<sup>6</sup>は低級アルキル基である。)

[化10]



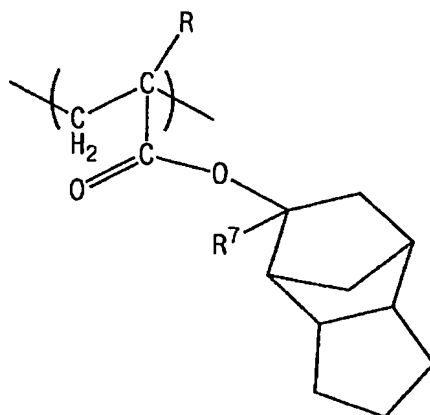
(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

[化1 1]



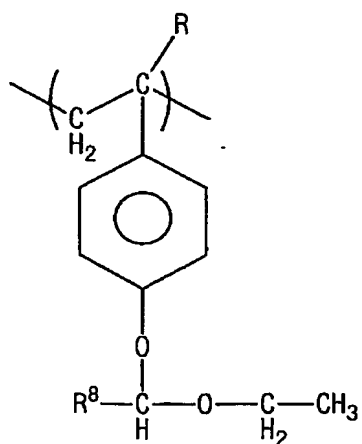
(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

[化1 2]



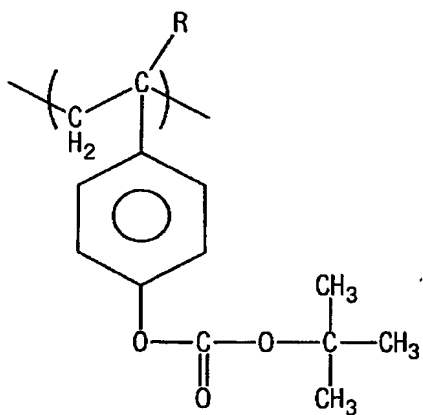
(式中、Rは水素原子又はメチル基、R<sup>7</sup>は低級アルキル基である。)

[化1 3]



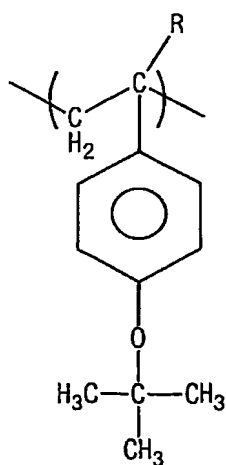
(式中、 $\text{R}$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}^8$ は低級アルキル基である。)

[化14]



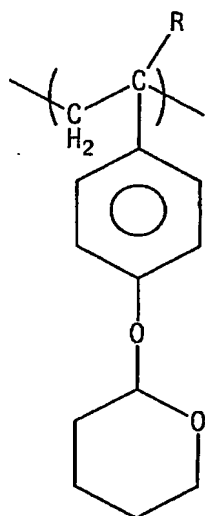
(式中、 $\text{R}$ は水素原子又はメチル基である。)

[化15]



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

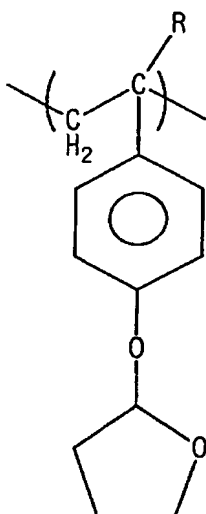
[化16]



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

[化17]





(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

上記 $R^1 \sim R^3$ および $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ、炭素数1～5の低級の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が入手が容易であるから好ましい。

また、 $R^4$ は、*tert*-ブチル基や *tert*-アミル基のような第3級アルキル基であり、*tert*-ブチル基である場合が工業的に入手が容易であるから好ましい。

第1の構成単位(a1)として、上記に挙げた中でも、特に一般式(I)、(II)、(III)で表される構成単位は、現像処理後に形成されたレジストパターンが後工程で用いられる置換液による侵食を受けにくいのでより好ましい。

#### [第2の構成単位(a2)]

(A)成分の第2の構成単位(a2)は、ラクトン単位を有するので、レジスト膜と基板の密着性を高めたり、現像液との親水性を高めるために有効である。

本発明における(a2)は、ラクトン単位を有し、(A)成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。

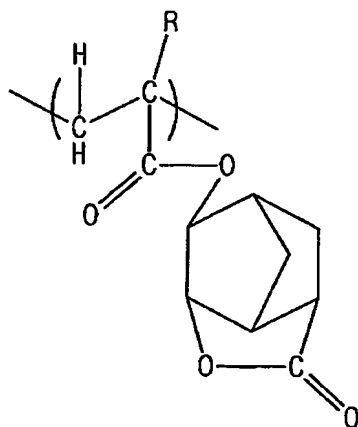
例えば、単環式のラクトン単位としては、 $\gamma$ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基などが挙げられる。また、多環式のラクトン単位としては、ラクト

ン含有ビスクロアルカンから水素原子を1つを除いた基などが挙げられる。

(a 2) として、好ましくは、ラクトン単位を含み、かつ (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位が用いられる。

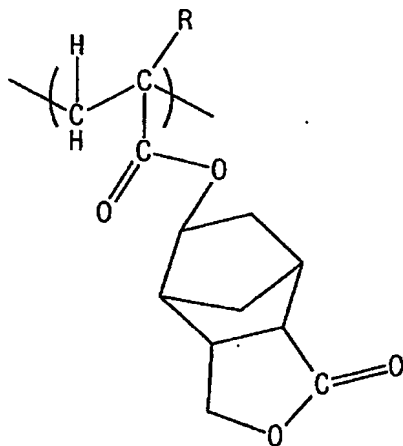
第2の構成単位 (a 2) として好適なモノマー単位を下記 [化18] ~ [化20] に示す。

[化18]



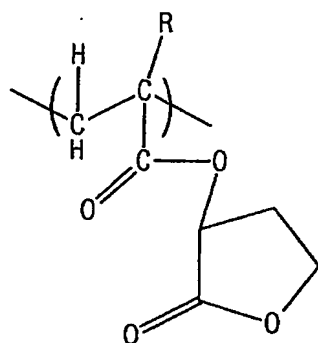
(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[化19]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[化20]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

#### 【0044】

これらの中でも、 $\alpha$  炭素にエステル結合を有する（メタ）アクリル酸の  $\gamma$  -ブチロラクトンエステル又は〔化18〕や〔化19〕のようなノルボルナンラクトンエステルが、特に工業上入手しやすく好ましい。

#### 〔第3の構成単位（a3）〕

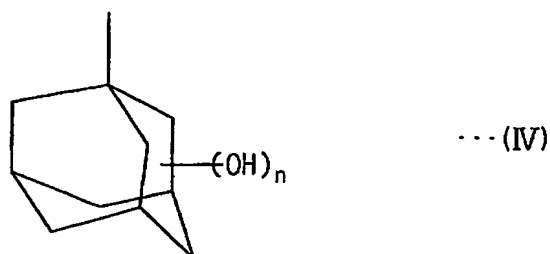
（A）成分の第3の構成単位（a3）のアルコール性水酸基含有多環式基における水酸基は極性基であるため、これを用いることにより（A）成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上する。したがって、（a3）は解像性の向上に寄与する。

そして、（a3）における多環式基としては、前記第1の構成単位（a1）の説明において例示したものと同様の多環式基から適宜選択して用いることができる。

（a3）におけるアルコール性水酸基含有多環式基は特に限定されないが、例えば、水酸基含有アダマンチル基などが好ましく用いられる。

さらに、この水酸基含有アダマンチル基が、下記一般式（IV）で表されるものであると、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。

#### 〔化21〕



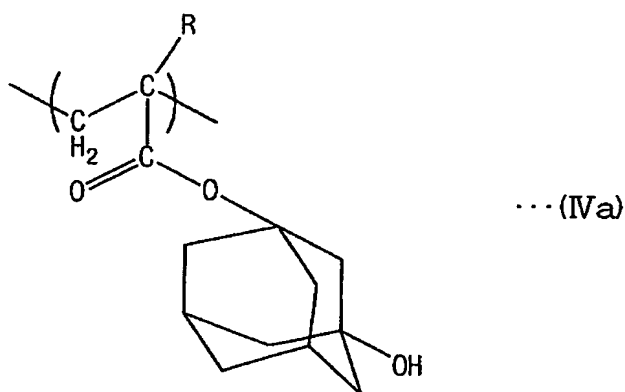
(式中、 $n$ は1～3の整数である。)

第3の構成単位 (a 3) は、上記したようなアルコール性水酸基含有多環式基を有し、かつ (A) 成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。

特に (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

具体的には、下記一般式 (IV a) で表される構成単位が好ましい。

[化 2 2]



(式中  $R$  は水素原子又はメチル基である)

[第4の構成単位 (a 4)]

第4の構成単位 (a 4) において、「前記酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン単位、および前記アルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる」多環式基とは、(A) 成分において、構成単位 (a 4) の多環式基が、前記第1の構成単位の酸解離性溶解抑制基、前記第2の構成単位のラクトン単位、および前記第3の構成単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも重複しない多環式基、という意味であり、(a 4) が、(A) 成分を構成している第1の構成単位

の酸解離性溶解抑制基、第2の構成単位のリクトン単位、第3の構成単位のア  
ル  
コール性水酸基含有多環式基をいずれも保持しないことを意味している。

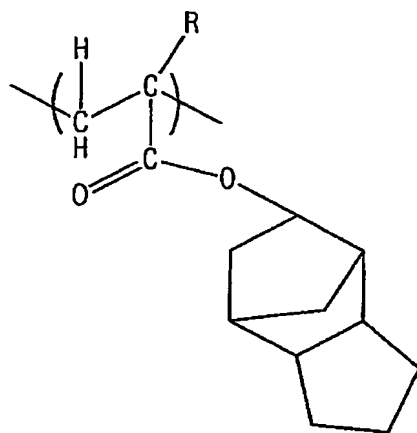
(a 4) における多環式基は、ひとつの (A) 成分において、前記 (a 1) ~  
(a 3) として用いられた構成単位と重複しない様に選択されていればよく、特  
に限定されるものではない。例えば、(a 4) における多環式基として、前記の  
構成単位 (a 1) として例示したものと同様の多環式基を用いることができ、A  
r F ポジレジスト材料として従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基から  
選ばれる少なくとも1種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

(a 4) としては、上記したような多環式基を有し、かつ (A) 成分の他の構  
成単位と共重合可能なものであればよい。

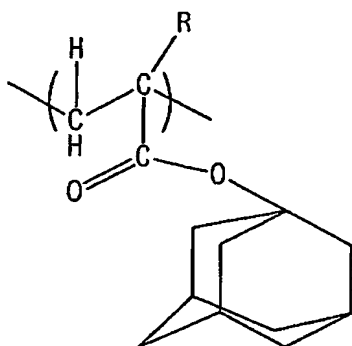
(a 4) の好ましい例を下記 [化 2 3] ~ [化 2 5] に示す。

[化 2 3]



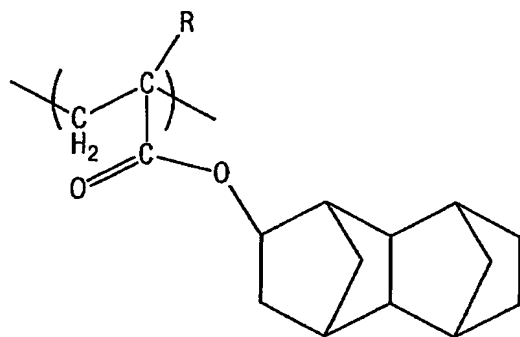
(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[化 2 4]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[化25]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

本発明において、(A)成分の組成は、該(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、第1の構成単位(a1)が20～60モル%、好ましくは30～50モル%であると、解像性に優れ、好ましい。

また、(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、第2の構成単位(a2)が20～60モル%、好ましくは30～50モル%であると、解像度に優れ、好ましい。

また、(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、第3の構成単位(a3)が5～50モル%、好ましくは10～40モル%であると、レジストパターン形状に優れ、好ましい。

第4の構成単位(a4)を用いる場合、(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、1～30モル%、好ましくは5～20モル%であると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性に優れ、好ましい。

また、本発明における樹脂成分（A）の質量平均分子量（ポリスチレン換算、以下同様）は特に限定されるものではないが、5000～30000、さらに好ましくは8000～20000とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

本発明における樹脂成分（A）は、必須成分である（a1）と、（a2）、（a3）、および／または（a4）の各構成単位にそれぞれ相当するモノマーを、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって共重合させることにより、容易に製造することができる。樹脂成分（A）には、（a1）として、上記一般式（I）～（III）から選ばれる少なくとも1種を含有させることが特に好ましい。

また（A）成分におけるアルカリ可溶性単位の含有量を20モル%未満とするには、共重合させるモノマー全体における、該アルカリ可溶性単位を有するモノマーの含有割合を20モル%未満とすればよい。

#### 〔酸発生剤成分（B）〕

本発明において、酸発生剤成分（B）としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

該酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（4-メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、（p-tert-ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート

などのオニウム塩などが挙げられる。これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

(B) 成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(B) 成分の使用量は、(A) 成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われず、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

#### [有機溶剤 (C)]

本発明に係るポジ型レジスト組成物は、前記(A)成分と前記(B)成分と、後述する任意の(D)成分を、有機溶剤(C)に溶解させて製造することができる。

有機溶剤(C)としては、前記(A)成分と前記(B)成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

有機溶剤(C)として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。



特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) と、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、乳酸エチル (EL)、γ-ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラク톤を有する極性溶剤との混合溶剤は、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上するため、好ましい。ELを配合する場合は、PGMEA : ELの質量比が6 : 4 ~ 4 : 6であると好ましい。

PGMEを配合する場合は、PGMEA : PGMEの質量比が8 : 2 ~ 2 : 8、好ましくは8 : 2 ~ 5 : 5であると好ましい。

特にPGMEAとPGMEとの混合溶剤は、前記(a1) ~ (a4)を全て含む(A)成分を用いる場合に、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上し、好ましい。

(C)成分として、他にはPGMEA及び乳酸エチルの中から選ばれる少なくとも1種とγ-ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70 : 30 ~ 95 : 5とされる。

本発明に係るポジ型レジスト組成物において、有機溶剤(C)の含有量は、該レジスト組成物の固形分濃度が3 ~ 30質量%となる範囲で、レジスト膜厚に応じて適宜設定される。

#### [その他の成分]

また、本発明に係るポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer) などを向上させるために、さらに任意の(D)成分として第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンを含有させることができる。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのアミンは、(A)成分に対して、通常0.01～1.0質量%の範囲で用いられる。

本発明に係るポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

#### [パターン形成方法]

次に、本発明に係るパターン形成方法について説明する。

まずシリコンウェーハ等の基板の上に、本発明に係るポジ型レジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレベークを行う。次いで、露光装置などを用い、ポジ型レジスト組成物の塗膜に対して、選択的に露光を行った後、PEB（露光後加熱）を行う。なお、この選択的な露光とは、下記露光光によるマスクパターンを介しての露光、電子線によるマスクパターンを介しての照射、あるいは電子線によるマスクパターンを介さない描画をも含むものである。続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理した後、純水を用いて水リンスを行う。水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流す。これによりポジ型レジスト組成物の塗膜がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされ、未乾燥のレジストパターンが得られる。

ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するポジ型レジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F2エキシマレーザー、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。特に本発明に係るポジ型レジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーおよび電子線に対して有効である。

なお、基板とレジスト組成物の塗膜との間に、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

なお、現像処理後の水リンスは省略することもできるが、水リンス工程を行って、アルカリ現像液中のアルカリ成分等を洗い流す方が好ましい。以下、水リンス工程を行う実施形態を例に挙げて説明する。

水リンスを終えた基板は、未乾燥のレジストパターンが純水中に完全に浸漬されている状態で、次の置換工程へ供する。

置換工程では、基板上に存在する液体、本実施形態では水を置換液で置換する操作を、1回または複数回行って、基板上の、未乾燥のレジストパターンが置換液中に完全に浸漬されている状態とする。基板上の液体を置換液で置換する操作方は特に限定されず、例えば、基板を置換液中に浸漬する方法や、基板上に置換液を噴霧する方法等を用いることができる。

また、置換工程において、まず基板上の液体を第1の置換液で置換した後、前記第1の置換液を第2の置換液で置換して、基板上の、未乾燥のレジストパターンが第2の置換液中に完全に浸漬されている状態としてもよい。

水リンス後の置換工程において、基板上の液体を置換液で置換する操作を2回以上行くと、基板上の液体を高度に除去するうえで好ましい。

本発明における置換液としては、未乾燥のレジストパターンと反応しない不活性液体であって、基板上に存在する液体を該置換液で置換することができ、かつ本発明における臨界乾燥用液体によって置換され得るものであれば使用可能である。特に、界面活性剤を含有する置換液は、液体を効率よく置換することができるのでより好ましい。

置換液としては、フッ素系不活性液体が好ましく用いられる。該フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 、 $C_5H_2F_{10}$ 、 $C_2H_3Cl_2F$ のフッ素系化合物を主成分とする液体が挙げられる。これらのフッ素系化合物と、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類を混合してなるフッ素系不活性液体も好ましい。

また、上述したように、第1の置換液と第2の置換液を用いて2段階の置換を行う場合、第1の置換液として界面活性剤が添加されたものを用い、第2の置換液として界面活性剤を含有しないものを用いると、置換工程を終えたときに界面活性剤が基板上に残留しないようにできるので好ましい。

第1の置換液として界面活性剤が添加されたものを用いることは、より微細なパターンを形成する場合、特に電子線露光を用いて微細なパターンを形成する場合に有効である。

置換工程を終えた基板は、未乾燥のレジストパターンが置換液中に完全に浸漬されている状態で、次の乾燥工程へ供する。

乾燥工程では、まず、基板上の置換液を臨界乾燥用液体で置換する。臨界乾燥用液体は、置換液を置換する時に液相となり得る流体、例えば二酸化炭素など、常温常圧で気相の流体を、置換時の雰囲気温度および圧力を適宜設定することにより液化させた液化ガスを用いることもできる。

臨界乾燥用液体としては、臨界温度が $0^{\circ}\text{C}$ 以上で、臨界圧力が $30\text{MPa}$ 以下である流体が好ましく用いられる。具体例としては、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CHF}_3$ 等が挙げられる。ここに例示した流体の臨界温度（以下、 $T_c$ ということもある。）および臨界圧力（以下、 $P_c$ ということもある。）は以下のとおりである。

$\text{CO}_2$  :  $T_c = 31.1^{\circ}\text{C}$ 、 $P_c = \text{約} 7.38\text{MPa}$  ( $72.8\text{atm}$ )、  
 $\text{H}_2\text{O}$  :  $T_c = 374^{\circ}\text{C}$ 、 $P_c = \text{約} 22.0\text{MPa}$  ( $217.6\text{atm}$ )、  
 $\text{C}_3\text{H}_8$  :  $T_c = 92.3^{\circ}\text{C}$ 、 $P_c = \text{約} 4.6\text{MPa}$  ( $45.6\text{atm}$ )、  
 $\text{N}_2\text{O}$  :  $T_c = 36.5^{\circ}\text{C}$ 、 $P_c = \text{約} 7.27\text{MPa}$  ( $71.7\text{atm}$ )、  
 $\text{CHF}_3$  :  $T_c = 25.9^{\circ}\text{C}$ 、 $P_c = \text{約} 48.4\text{MPa}$  ( $47.8\text{atm}$ )。

これらの中で、工業的利用条件として好ましいものは二酸化炭素である。

以下、臨界乾燥用液体として液体 $\text{CO}_2$ を用いる場合を例に挙げて説明する。

図1は流体の気液平衡曲線を模式的に例示した図である。図中、点Aは臨界点を示し、二酸化炭素の場合、 $T_c = 31.1^{\circ}\text{C}$ 、 $P_c = 7.38\text{MPa}$ の点である。

基板上の置換液を臨界乾燥用液体で置換する方法は特に限定されないが、液体 $\text{CO}_2$ を用いる場合は、置換工程を終えた基板を、レジストパターンが置換液中に浸漬されている状態で、内部を加圧可能な圧力容器内に入れる。このときの圧力容器内の温度および圧力は、通常、室温および大気圧となる（図1中、点(1)）。次いで、この圧力容器内に液体 $\text{CO}_2$ を圧送するとともに、圧力容器内の温度お

よび圧力を $\text{CO}_2$ が液相となる条件（例えば、図1中、点（2））として、圧力容器内に液体 $\text{CO}_2$ を充填する。そして、圧力容器内の温度および圧力を保った状態で、液体 $\text{CO}_2$ を圧力容器内に供給しつつ、置換液と混合した液体 $\text{CO}_2$ を圧力容器外へ流出させることによって、基板上の置換液を臨界乾燥用液体（液体 $\text{CO}_2$ ）で置換する。

次いで、該臨界乾燥用液体を臨界状態を経て乾燥させる。具体的には、圧力容器内を、一旦、臨界乾燥用液体が超臨界状態となる温度および圧力（例えば図1中、点（3））にした後、その温度を保ったまま、超臨界状態となった該臨界乾燥用液体を圧力容器外へ放出する。これにより臨界乾燥用液体の圧力が降下し、例えば図中、点（4）の温度および圧力となり、基板上の液体が気相の状態で除去され、乾燥する。この後、必要に応じて圧力容器内を室温に冷却する。

臨界乾燥用液体として液体 $\text{CO}_2$ を用いる場合は、基板上の置換液を液体 $\text{CO}_2$ で置換した後、圧力容器内を $31.1^\circ\text{C}$ 以上、 $7.38\text{MPa}$ 以上とすることにより $\text{CO}_2$ を超臨界状態とする。この後、温度を $31.1^\circ\text{C}$ 以上に保ったまま $\text{CO}_2$ を徐々にリークさせると、圧力容器内の圧力が $7.38\text{MPa}$ 未満に低下し、最終的には大気圧となる。これにより、超臨界状態の $\text{CO}_2$ は気相に変化し、基板が乾燥状態となる。さらに、圧力容器内の温度を室温にまで低下させて、乾燥工程が終了すると、乾燥されたレジストパターンが得られる。

なお、臨界乾燥用液体を臨界状態とする際は、温度を臨界温度以上とし、かつ圧力を臨界圧力以上として超臨界状態とすることが好ましいが、温度が臨界温度未満および／または圧力が臨界圧力未満で、流体が超臨界状態に近い状態にある亜臨界状態としても、同様にして基板上の液体を除去することが可能である。

このようにしてレジストパターンを形成することにより、線幅が小さいレジストパターンや、アスペクト比が高いレジストパターンなど倒れやすい形状のレジストパターンや、特にパターン倒れが生じやすかった、ピッチが小さいラインアンドスペースパターンであっても、乾燥工程におけるレジストパターン倒れを防止することができる。

ここで、ラインアンドスペースパターンにおけるピッチとは、パターンの線幅方向における、レジストパターン幅とスペース幅の合計の距離をいう。

また、水リンスを省略する場合も、現像処理後に基板上の現像液（アルカリ性水溶液）を乾燥させる工程において、同様の置換工程および乾燥工程を適用することができ、これによってレジストパターン倒れを防止することができる。

さらに、レジストパターンが、樹脂成分（A）におけるアルカリ可溶性単位の含有量が20モル%未満である本発明に係るレジスト組成物からなっているので、未乾燥のレジストパターンが置換液と接触しても、表面の荒れ、膜減り、基板からの剥離等の欠陥は生じず、形状精度の高いレジストパターンを、歩留まり良く得ることができる。

本発明に係る方法で形成されるレジストパターンは、好ましくは、線幅が20～130nm、より好ましくは30～100nmで、アスペクト比が2.0～10.0、より好ましくは2.5～8.0で、かつピッチが40～300nm、より好ましくは50～260nmの高密度ラインアンドスペースパターンである。

線幅が上記範囲を超えると、本発明に係る方法によらない従来の方法でも形成可能であり、上記範囲より小さいと形成困難となる。

アスペクト比が上記範囲より小さいと、本発明に係る方法によらない従来の方法でも形成可能であり、上記範囲を超えると形成困難となる。

ピッチが上記範囲を超えると、本発明に係る方法によらない従来の方法でも形成可能であり、上記範囲より小さいと形成困難となる。

また、特に、臨界乾燥工程を用いるとともに、露光に電子線を用いることにより、より微細なレジストパターンや、より高いアスペクト比のレジストパターンを実現できる。例えば、線幅20～100nm、好ましくは20～80nm、アスペクト比2.0～10.0程度の微細なラインアンドスペースパターンであっても、パターン倒れ無く形成することが可能である。

### 【実施例】

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

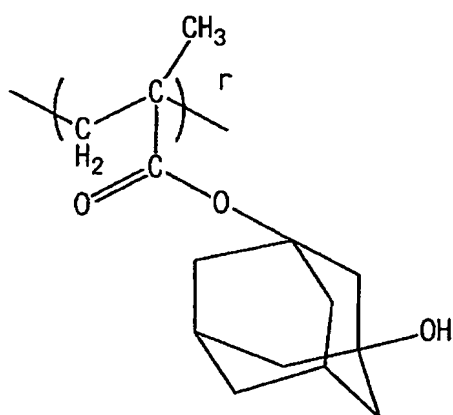
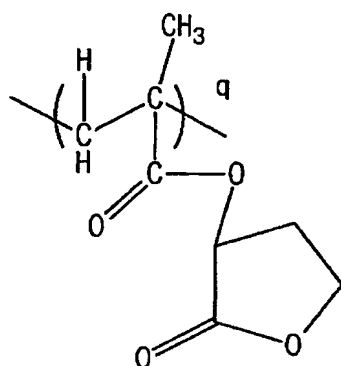
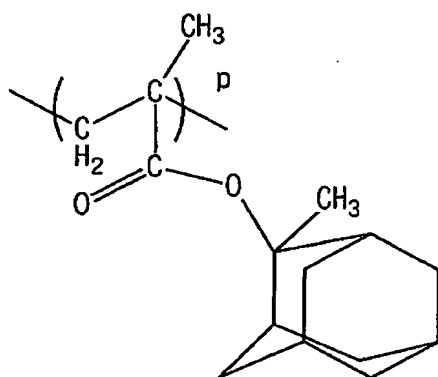
#### 実施例1

下記の（A）成分、（B）成分、および（D）成分を（C）成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

(A) 成分としては、〔化 2 6〕に示した 3 種の構成単位からなるアクリル酸エステル系共重合体 1 0 0 質量部を用いた。(A) 成分の調製に用いた各構成単位 p、q、r の比は、 $p = 40$  モル%、 $q = 40$  モル%、 $r = 20$  モル%とした。

調製した (A) 成分におけるアルカリ可溶性単位は 0 モル%で、(A) 成分の質量平均分子量は 1 0, 0 0 0 であった。

〔化 2 6〕



(B) 成分としては、トリフェニルスルホニムノナフルオロブタンスルホネート 2.0 質量部と、トリフェニルスルホニムトリフルオロメタンスルホネート 0.6 質量部を用いた。



(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 450 質量部と乳酸エチル 300 質量部との混合溶剤を用いた。

(D) 成分としては、トリエタノールアミン 0.3 質量部を用いた。

次いで、得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 130℃、90 秒間プレバークして、乾燥させることにより、膜厚 340 nm のレジスト層を形成した。

ついで、ArF 露光装置 S-302 (Nikon 社製、NA (開口数) = 0.60,  $\sigma$  = 0.40) により、ArF エキシマレーザー (193 nm) を、位相シフトマスクを用いて選択的に照射した。

そして、130℃、90 秒間の条件で PEB 処理し、さらに 23℃にてアルカリ現像液で 60 秒間パドル現像し、その後 180 秒間、純水を用いて水リンスした。アルカリ現像液としては 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

水リンスを終えた基板を第 1 の置換液に浸漬させて、基板上に存在している液体を第 1 の置換液で置換した後、引き続いて第 2 の置換液に浸漬させて、基板上の液体を第 2 の置換液で置換した。第 1 の置換液としては、フッ素系不活性液体である  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$  および  $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$  を主成分とし、界面活性剤を含む、旭硝子社製の商品名：AK225DW を用い、第 2 の置換液としては、上記フッ素系不活性液体を主成分とする旭硝子社製の商品名：AK225 を用いた。これらは、金属、プラスチック、ゴム等からなる部材などの洗浄剤という用途で市販されているものである。

次いで、微細構造乾燥装置 (日立サイエンスシステムズ社製：SRD-2020 形) を用いて、臨界乾燥を行った。

すなわち、まず圧力容器内に基板を入れた。このときの圧力容器内の温度は室温 (23℃)、圧力は大気圧であった (図 1 中、点 (1))。

続いて、圧力容器内に液体  $\text{CO}_2$  を圧送するとともに、圧力容器内の圧力を 7.5 MPa に上昇させた。温度は 23℃に保持した (図 1 中、点 (2))。さらに、圧力容器内の温度および圧力を保った状態で、液体  $\text{CO}_2$  を圧力容器内に供給しつつ、圧力容器内の液体  $\text{CO}_2$  を圧力容器外へ流出させることによって、基板上

の液体を臨界乾燥用液体で置換した。

次いで、圧力容器内の圧力を 7.5 MPa に保持したまま、昇温速度 2℃/分で 35℃まで昇温させ、圧力容器内の CO<sub>2</sub> を超臨界状態とした (図 1 中、点 (3))。

続いて、温度を 35℃以上に保ったまま CO<sub>2</sub> を徐々にリークさせた。これにより圧力容器内の圧力は大気圧まで下がり、CO<sub>2</sub> は気相状態となった (図 1 中、点 (4))。

この後、圧力容器内の温度を室温にまで低下させて、乾燥工程を終了した。

このようにして乾燥された基板上には、ライン幅 90 nm、アスペクト比 3.8、ピッチ 180 nm のラインアンドスペースレジストパターンが良好な形状で形成されており、パターン倒れは生じていなかった。

#### 比較例 1

水リンス工程までは、上記実施例 1 と同様に行った後、基板を回転させるスピンドライ法で水切りをし、さらに、100℃のホットプレート上で基板を加熱して、基板上に残っていた純水を除去した。

このようにして乾燥された基板において、レジストパターンの形状は良好であったが、隣り合うレジストパターンどうしが互いに引き合うように倒れていた。

#### 実施例 2

上記実施例 1 において、より露光量を多くし (オーバードーズ)、より微細な形状のレジストパターンを形成したところ、ライン幅 48 nm、アスペクト比 7.1、ピッチ 180 nm のラインアンドスペースパターンが形成された。レジストパターンの形状は良好であり、パターン倒れは生じていなかった。

#### 比較例 2

実施例 1 において、(A) 成分を、[化 26] に示した 3 種の構成単位の比を、 $p = 30$  モル%、 $q = 30$  モル%、 $r = 10$  モル%とするとともに、[化 3] に示した構成単位を 30 モル%を含有させて調製した樹脂 100 質量部に変更した他は同様にして、レジスト組成物を調製した。

得られたレジスト組成物を用いて、実施例 1 と同様にしてレジストパターンを形成したところ、ライン幅 90 nm、ピッチ 180 nm のラインアンドスペースパターンは、第 1 の置換液に浸漬させた時点で、表面荒れ、膜減り、および基盤からの剥離が発生し、形状不良となった。

### 実施例 3

(A) 成分としては、前記実施例 1 と同様のものを用いた。

(B) 成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 6.82 質量部を用いた。

(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 450 質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテル 300 質量部との混合溶剤を用いた。

(D) 成分としては、トリエタノールアミン 0.3 質量部を用いた。

上記の (A) 成分、(B) 成分、(D) 成分、および非イオン性フッ素・シリコン系界面活性剤(商品名メガファック R-08 (大日本インキ化学工業社製)) 0.05 質量部を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いてヘキサメチルジシラザン処理されたシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 150℃、90 秒間プレベークして、乾燥させることにより、膜厚 340 nm のレジスト層を形成した。

次いで、電子線描画機(日立製 HL-800D、70 kV 加速電圧)を用いてホトレジスト層に直接電子線を照射して描画する方法で選択的露光を行った。

そして、140℃、90 秒間の条件で PEB 処理し、さらに 23℃ にてアルカリ現像液に 60 秒間浸漬させるディップ現像を行い、その後 60 秒間、純水を用いて水リンスした。アルカリ現像液としては 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

水リンスを終えた基板を第 1 の置換液に 60 秒間浸漬させて、基板上に存在している液体を第 1 の置換液で置換した後、引き続いて第 2 の置換液に 60 秒間浸漬させて、基板上の液体を第 2 の置換液で置換した。第 1 の置換液および第 2 の

置換液は、上記実施例 1 と同じ AK 2 2 5 DW および AK 2 2 5 をそれぞれ用いた。

次いで、上記実施例 1 と同様にして、微細構造乾燥装置を用いて、臨界乾燥を行った。

このようにして乾燥された基板上には、線幅 70 nm、アスペクト比 4.86、ピッチ 140 nm のラインアンドスペースレジストパターンが良好な形状で形成されており、パターン倒れは生じていなかった。

#### 実施例 4

上記実施例 3 において、第 1 の置換液としては、フッ素系不活性液体である  $C_3F_7CHCl_2$  および  $CCl_3CF_2CHClF$  を主成分とし、界面活性剤を含む、旭硝子社製の商品名：AK 2 2 5 DH に変更した他は同様にして、レジストパターンを形成した。基板上には、線幅 70 nm、アスペクト比 4.86、ピッチ 140 nm のラインアンドスペースレジストパターンが良好な形状で形成されており、パターン倒れは生じていなかった。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、現像処理後の乾燥工程において、微細なレジストパターンの倒れが生じるのを防止して、良好な形状のレジストパターンを歩留まり良く形成することができるから、本発明は産業上きわめて有用である。

## 請求の範囲

1. アルカリ可溶性単位の含有量が20モル%未満であり、かつ酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、(A)と(B)成分を溶解する有機溶剤(C)とを含むポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、プレベークした後、選択的に露光し、露光後加熱を行い、アルカリ現像した後、前記基板上に存在する液体を置換液で置換する操作を少なくとも1回行う置換工程を行い、次いで前記置換液を、臨界乾燥用液体で置換した後、該臨界乾燥用液体を臨界状態を経て乾燥させる乾燥工程を行うことを特徴とするレジストパターン形成方法。
2. 前記アルカリ現像後、水リンスを行い、しかる後に前記置換工程を行う、請求項1に記載のレジストパターン形成方法。
3. 前記置換工程において、前記基板上に存在する液体を、界面活性剤を含有する置換液で置換する操作を少なくとも1回行う、請求項1に記載のレジストパターン形成方法。
4. 前記置換液としてフッ素系不活性液体を用いる、請求項1に記載の記載のレジストパターン形成方法。
5. 前記置換工程において、前記基板上に存在する液体を第1の置換液で置換した後、さらに該基板上の液体を第2の置換液で置換する、請求項1に記載のレジストパターン形成方法。
6. 前記露光を、KrFエキシマレーザを用いて行う、請求項1に記載のレジストパターン形成方法。
7. 前記露光を、ArFエキシマレーザを用いて行う、請求項1に記載のレジ

ストパターン形成方法。

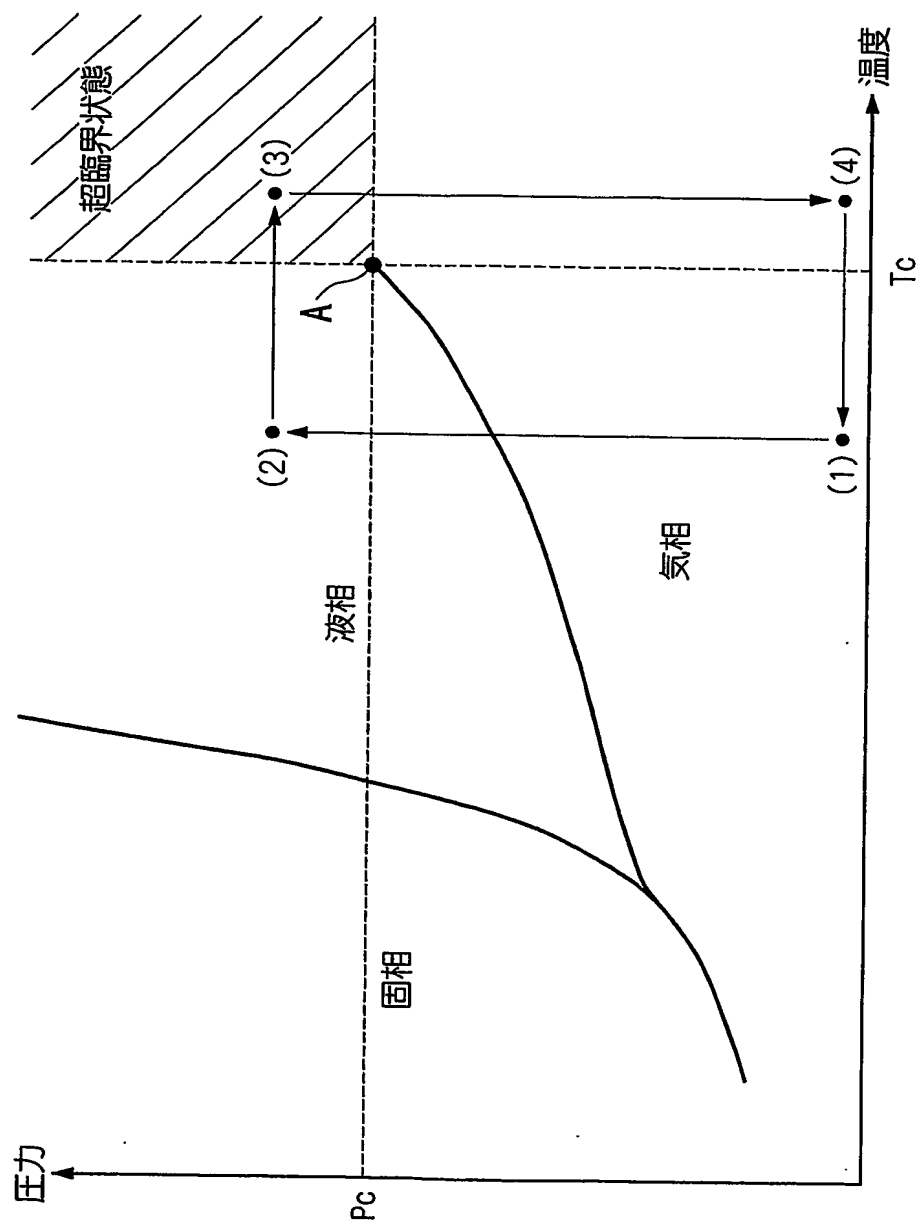
8. 前記露光を、電子線を用いて行う、請求項1に記載のレジストパターン形成方法。

9. 請求項1に記載のレジストパターン形成方法により得られるレジストパターン。

10. 前記レジストパターンの、線幅が20～130nm、アスペクト比が2.0～10.0、かつピッチが40～300nmである、請求項9記載のレジストパターン。

1/1

图 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/15427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/40, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/00-7/18, 7/26-7/42, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 2002/0184788 A1 (KAWAKAMI et al.), 12 December, 2002 (12.12.02), Full text & JP 2003-243352 A & KR 2002-82781 A	1-10
P, X P, A	JP 2003-337406 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 November, 2003 (28.11.03), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 6-10 3-5
P, X P, A	JP 2003-142368 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Full text; all drawings (Family: none)	1, 6-10 2-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
13 January, 2004 (13.01.04)

Date of mailing of the international search report  
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15427

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 5326672 A (TANAKA et al.), 05 July, 1994 (05.07.94), Full text; all drawings & JP 5-315241 A	1, 6-10 2-5
Y A	JP 2000-338674 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 December, 2000 (08.12.00), Full text (Family: none)	1, 6-10 2-5
A	JP 9-82629 A (Kabushiki Kaisha Sorutecku), 28 March, 1997 (28.03.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/40Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/027

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/00-7/18, 7/26-7/42Int. Cl<sup>7</sup> H01L21/027

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	US 2002/0184788 A1 (Kawakami et al.) 2002. 12. 12, 全文 & JP 2003-243352 A & KR 2002-82781 A	1-10
PX PA	JP 2003-337406 A (松下電器産業株式会社) 2003. 11. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 2, 6-10 3-5
PX PA	JP 2003-142368 A (松下電器産業株式会社) 2003. 05. 16, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 6-10 2-5

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 01. 2004

国際調査報告の発送日

27 1 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	US 5326672 A (Tanaka et al.) 199 4. 7. 5, 全文, 全図 & JP 5-315241 A	1,6-10 2-5
Y A	JP 2000-338674 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 12. 08, 全文 (ファミリーなし)	1,6-10 2-5
A	JP 9-82629 A (株式会社ソルテック) 1997. 0 3. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10